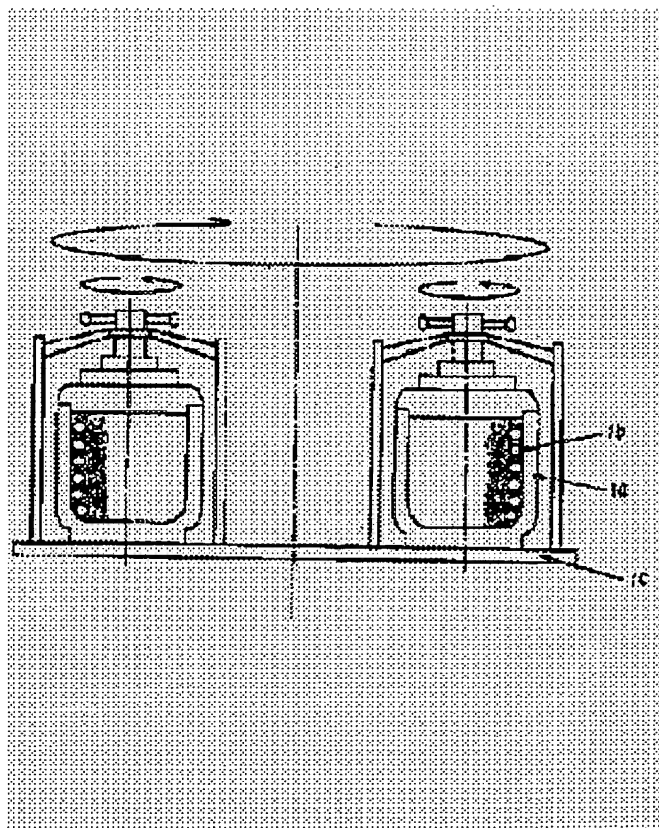


**MANUFACTURE OF THERMOTELECTRIC MATERIAL**

**Patent number:** JP2000349354  
**Publication date:** 2000-12-15  
**Inventor:** UMEMOTO MINORU; OMATSUZAWA AKIRA; TOKITA SHIGEKI  
**Applicant:** TOKYO YOGYO KK  
**Classification:**  
- international: H01L35/34; B22F7/00; H01L35/14  
- european:  
**Application number:** JP19990158843 19990607  
**Priority number(s):** JP19990158843 19990607

**Abstract of JP2000349354**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reduce the amount of energy to be consumed and to obtain a thermoelectric semiconductor with a high thermoelectric index by sealing the simple substance powder of manganese and silicon into a mill pot along with an inert gas, grinding and mixing the powder by a centrifugal and planetary mill device, and then performing sintering quickly with plasma sintering device.  
**SOLUTION:** Highly pure Mn powder with a fine particle diameter and Si powder are weighed in an atomic ratio of 1:1.73-1:1.85, which is sealed into stainless mill pot 1a along with a stainless ball 1b and the methyl alcohol of a milling assistant in the atmosphere of the inert gas (Ar or N<sub>2</sub>), and the pot is set to a planetary type ball mill device 1c. Then, a sintering raw material that is obtained after rotating for 600-360,000 seconds is sintered by a plasma sintering device, thus obtaining crystal structure that is extremely close to an Mn-Si compound semiconductor being registered at a JCPDS card. Since the raw material can be quickly sintered by a plasma sintering method, the amount of energy consumption can be reduced.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-349354

(P2000-349354A)

(43) 公開日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 35/34		H 0 1 L 35/34	4 K 0 1 8
B 2 2 F 7/00		B 2 2 F 7/00	Z
H 0 1 L 35/14		H 0 1 L 35/14	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-158843

(22) 出願日 平成11年6月7日 (1999. 6. 7)

(71) 出願人 000220767

東京窯業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 鉄鋼ビルディング

(72) 発明者 梅本 実

愛知県豊橋市平川本町二丁目9番14号

(72) 発明者 大松澤 亮

愛知県南設楽郡鳳来町豊岡字大通下47-1

(72) 発明者 鍋田 滋樹

岐阜県多治見市大畑町3-1 東京窯業株式会社研究所内

(74) 代理人 100063691

弁理士 大矢 須和夫

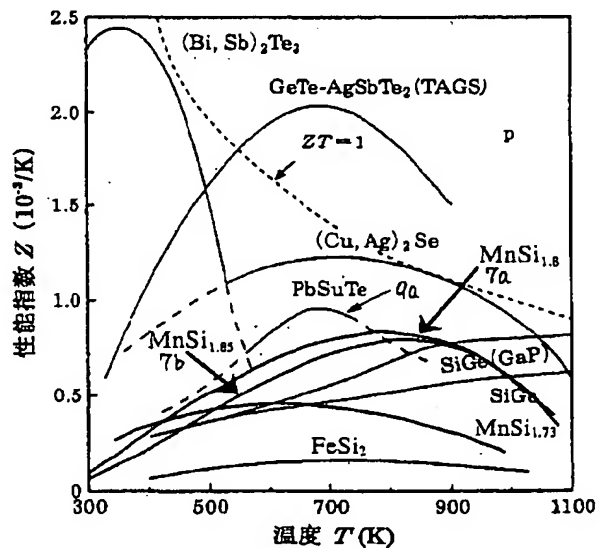
Fターム (参考) 4K018 BC11 BC12 DA23

(54) 【発明の名称】 熱電材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 メカニカルアロイング法とプラズマ焼結法を熱電材料製造の手段として採用することにより、製造工程で消費するエネルギーを減少させると共に、性能指数の優れた $\text{MnSi}_x$  ( $x=1.727\sim 1.75$ ) 熱電半導体を製造する。

【解決手段】 熱電半導体の構成元素であるMnとSiの粗粉末をミルポットに封入してメカニカルアロイング法で一定時間粉砕混合するだけで、焼結に供する粉末原料を製造し、原料粉末粒子間に数ミリ秒幅の電気パルスを与えるプラズマ通電焼結法で短時間に試料を製造することにより、 $1\mu\text{m}$ 以下の結晶粒径を持つと共に複合結晶構造を持った熱伝導率が小さく、性能指数の大きい $\text{MnSi}_x$  ( $x=1.727\sim 1.75$ ) 熱電半導体を製造する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数種類の単体原料粗粉末をポットに封入して粉碎混合し、プラズマ焼結装置で短時間焼結することにより、微細結晶組織と複合結晶組織を併せ持ち、熱電変換特性に優れた材料を製造することを特徴とする熱電材料の製造方法。

【請求項2】 MnとSiの粗粉末をアトミックで1:1.73~1:1.85の割合で混合して不活性ガスと共にポットに封入し、600秒~360,000秒間、遠心、遊星ボールミルで粉碎混合した後、プラズマ焼結装置で焼結させる二珪化マンガン熱電材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は粉末焼結熱電材料の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 地球上で消費されている熱エネルギーの約2/3は廃熱として無駄に大気中に捨てられており、近年、これらの廃熱を回収して有効利用しようとする社会的な動きが活発化している。その一手段として、メンテナンスフリーでランニングコストがほとんど掛からない熱電材料による廃熱回収が注目されており、なかでも資源が豊富で環境負荷（環境汚染を引き起こす度合い）が小さい鉄二珪化物(FeSi<sub>2</sub>)や二珪化マンガン(MnSi<sub>1.73</sub>)などのSi化合物熱電半導体に期待が寄せられている。しかしながら、これらのSi化合物熱電半導体は、構成元素であるFeとSi、あるいはMnとSiの各々の原料（粉末または小塊）を混合して溶解し、これにより得られた化合物粉末を粉末冶金技術で焼結させることにより製造されている。したがって、溶解時や長時間の焼成で費やされるエネルギー量が多いため、原料単価が低くとも、製品単価が高くなる。また、Si化合物半導体の熱電性能指数は、強い毒性を持つものの、高い性能指数を有することで知られているBiTe（低温用熱電半導体）やPbTe（中温用熱電半導体）に比較して1/3~1/4と低いため、応用用途が限られていた。これらの問題点を解決すべく、原料単体粉末を混合して焼結させる方法によりMnSi<sub>1.73</sub>を製造する試みが行われたが、従来の溶解法で作製されたMnSi<sub>1.73</sub>の1/10程度の性能しか得られていないのが現状である。（平成9年度春季応用物理学関係連合講演会で湘南工科大学から発表された。講演No. 29a-NP-9）

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、メカニカルアロイングとプラズマ焼結法に着目し、製造工程でのエネルギー消費量が少なく、しかも高性能なMnSi<sub>1.73</sub>化合物半導体の製造方法を提供しようとするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 MnSi<sub>1.73</sub>化合物半導体の

構成元素であるMnとSiの単体粉末を不活性ガスと共にミルポット内に封入し、遠心、遊星ミル装置にて粉碎混合した後、プラズマ焼結装置により短時間で焼結させることにより、工程で消費されるエネルギー消費量を軽減すると共に、微結晶組織構造と複合結晶構造を併せ持つ熱電性能指数の高い熱電半導体を製造する。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 本発明の実施の形態を実施例にもとづき図面を参照して説明する。

10 【実施例】 出発原料として純度99.9%以上、粒径75μmのMn粉末と純度99.9%以上、粒径10μmのSi粉末をアトミックで1:1.73に秤量し、これを不活性ガス（ArまたはN<sub>2</sub>）雰囲気中で図1に示されるステンレス製ミルポット1a内にステンレス製ボール1bおよびミリング助剤のメチルアルコールと共に封入した。このポットを遊星型ボールミル装置1cにセットし、150rpmで600秒間（10分間）回転させ、焼結に供する粉末原料を作製した。次に、得られた粉末をグラファイト製の焼結治具にセットし、プラズマ焼結装置を用いて50Mpaの圧力下、1173~1273K

20 の温度で900秒間（15分間）焼結させることにより、直径25mm、厚み約3.5mmの焼結試料を作製した。図2は粉末X線回折装置でこの焼結試料の結晶相を同定した結果である。これによれば、作製された焼結試料のX線回折パターン2aは、これまでに知られている（JCPDSカードに登録）Mn-Si化合物半導体のMnSi<sub>x</sub>（x=1.727~1.75）2bおよび2cに極めて近い結晶構造を呈しており、従来の溶解法で原料粉末を製造しなくても、希望の焼結半導体を作製できることが判明した。

30 【0006】 次に、上記と同様の方法で遊星型ボールミル装置で180,000秒間（50時間）、および360,000秒間（100時間）粉碎混合した粉末原料をプラズマ焼結装置で同条件の基で焼結させてMnSi<sub>x</sub>化合物半導体試料を作製した。図3は、これらミル時間の異なる3種類の焼結試料の熱電特性を直流法により測定し、1m<sup>2</sup>の試料から取り出すことが可能な有効最大出力を計算した結果である。この結果によれば、温度差が700K以上で、600秒間ミルした粉末原料の出力値3aが180,000秒間ミルした粉末原料の出力値3bおよび360,000秒間の長時間ミルで得られた粉末原料の出力値3cよりも僅かに高い値を示した。

40 これらの結果から、出発原料としてMnとSiの単体粗粉末を遠心、遊星型ボールミル装置で600秒間ミルして得られた粉末原料をプラズマ焼結装置で15分間通電プレス焼結させるだけで、出力の大きいMnSi<sub>x</sub>化合物半導体を作製できることが判明した。ところで、熱電半導体の総合性能は性能指数Zで表される。

## 【0007】

## 【表1】

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} \quad (1)$$

【0008】ここで、 $\alpha$ は熱電半導体材料に1Kの温度差が付いたときに得られる起電力を、 $\sigma$ はその半導体材料の導電率を表し、 $\kappa$ は熱伝導率を表している。 $\kappa$ は一般に焼結材料の粒径が細かいほど小さくなることが知られており、 $Z$ の値を大きくするには電気的な性能 $\alpha^2\sigma$ を大きくするだけでなく、 $\kappa$ を小さくしなければならない。図4はこれら3種類の粉末原料のX線回折パターンを示したものであり、600秒間ミルしたものは粒径が大きいため回折ピーク4aが鋭いが、長時間ミルの回折ピーク4bおよび4cは粒径が小さいためブロードである。それぞれの粉末粒径を調べたところ600秒間ミルしたものはミル前の出発原料粉末粒径（Mnで75 $\mu$ m、Siでは10 $\mu$ m）とほとんど変わらず、180,000秒間および360,000秒間のものは0.2~1 $\mu$ mと微細になっていた。また、これらの粉末の焼結試料の結晶粒径を調べたところ、600秒間のものは約10 $\mu$ m、180,000秒間および360,000秒間のものは1 $\mu$ m以下であった。したがって、600秒間の短時間ミルでも電気的特性に優れるMnSix化合物半導体を作製できるが、性能指数の大きい半導体を作製するには長時間ミルで作製した粉末原料を用いねばならないことが判明した。

【0009】さて、ミルポットによる長時間の粉末混合ミルでは、ポット壁に原料の一部がこびり付いて、ミル完了時に組成ずれを生ずることがある。そこで、出発原料であるMnとSiをアトムックで1:1.8と1:1.85に秤量した2種類の混合粉末を遊星型ミル装置により作製し、プラズマ焼結させた。ミル時間は180,000秒間、焼結条件は50Mpaの加圧下で1173K、900秒間の通電加熱保持である。図5は、得られた2種類の焼結試料の出力因子（ $\alpha^2\sigma$ ）を求めた結果であり、図6はレーザーフラッシュ法により求められた熱伝導率 $\kappa$ を示したものである。出力因子においてはMn:Siの混合比率が1:1.8の粉末原料を焼結した試料5aのほうが1:1.85の粉末原料を焼結した試料5bに比べて僅かに大きく、熱伝導率では900K以下の温度領域内で1:1.8組成の熱伝導率6aの方が1:1.85組成の熱伝導率6bよりも小さい値を示した。したがって、性能指数 $Z$ の値は図7に示されるように秤量比率1:1.8の焼結半導体の値7aの方が1:1.85の焼結半導体の値7bよりも大きい値となり、873Kで $7.91 \times 10^{-4}/K$ を示した。そして、図8に示される本発明方法で作製した材料の性能指数7a、7bは、これまでに報告されている不活性ガス雰囲気中での通常焼結MnSix（ $X=1.73$ ）の値8aの2倍の性能指数を示しており、また、図9に示されるように高性能熱電半導体として知られるPbTe、PbSbTeの性能指数9aに迫るほど大きな値であることが判明した。本発明の方法で高性能なMnSix化合物半導体が得られる理由を探るため、焼結試料の粉末X線結晶回折と透過電子顕微鏡による組織観察を行った。図10に示される粉末X線結晶回折パターンによると、Mn:Siの秤量比率が1:1.8の焼結試料の回折パターン10aには半導体相であるMnSi<sub>1.73</sub>▽

に加えて僅かなMnSi相◇の析出が認められ、透過電子顕微鏡観察による結果からは、焼結組織が図11に示されるようにMnSi<sub>1.73</sub>の半導体結晶粒11bの中にMnSi結晶11aが球状に析出した複合構造となっていることが判明した。このような特殊な組織構造が高性能なMnSix熱電半導体を生み出したものであり、本発明の方法により作製することができる。

#### 【0010】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、MnとSiの粗粉末をミルポットに封入して一定時間粉碎混合するだけで焼結に供するための原料微粉末が作製でき、その微粉末をプラズマ焼結装置で短時間焼結させるだけでMnSi<sub>1.73</sub>化合物半導体を製造できる。従来の製造方法ではMnとSi単体原料をMnSi<sub>1.73</sub>化合物半導体にするために溶解しなければならず、その微粉末を作製するために荒粉碎や微粉末化のための長時間のミリングが必要であった。また、MnSi<sub>1.73</sub>化合物半導体製品とするためには得られた微粉末をプレス成形した後に焼成する工程も必要であった。したがって、本発明の方法により、溶解や荒粉碎の工程が不要になると共に、溶解法で生じやすい偏析を防止することが可能となる。また、プラズマ焼結法では原料微粉末粒子間に数ミリ秒幅のパルス通電を行うことにより粒子間を活性化させて短時間に高密度の焼結を行えるため、通常焼結やホットプレス法などに比べて特異な結晶組織を形成する焼結材料が得られやすい。本発明の方法によると、プラズマ焼結法で短時間に焼結材料を製造するため、原料粉末粒子の粒成長が押さえられて細かい結晶組織構造となり、熱伝導率の低い材料の製造が可能になるだけでなく、結晶粒内に母相とは異なる組成の結晶が複合化されるため、性能指数の高い材料の製造が可能になる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明材料を製造する際に用いた遊星型ボールミル装置の略図である。

【図2】MnとSiの出発原料を600秒間ミルした後にプラズマ焼結させた試料の粉末X線回折パターンである。

【図3】MnとSiの出発原料を600秒間、180,000秒間、360,000秒間ミルして得られた3種類の粉末をプラズマ焼結させた試料の有効最大出力を表す図である。

【図4】MnとSiの出発原料を600秒間、180,000秒間、360,000秒間ミルして得られた3種類の粉末のX線回折パターンを表す図である。

【図5】本発明方法で作製されたMnSix（ $X=1.8$ および $X=1.85$ ）熱電材料の出力因子（ $\alpha^2\sigma$ ）を表す図である。

【図6】本発明方法で作製されたMnSix（ $X=1.8$ および $X=1.85$ ）熱電材料の熱伝導率 $\kappa$ を表す図である。

【図7】本発明方法で作製されたMnSix（ $X=1.8$ および $X=1.85$ ）熱電材料の性能指数 $Z$ を表す図である。

【図8】本発明方法で作製されたMnSix（ $X=1.8$ および $X=1.85$ ）熱電材料と最近報告された通常焼結によるMnSix

( $X=1.73$ ) 熱電半導体の性能指数  $Z$  の比較を表す図である。

・【図9】本発明方法で作製された  $MnSi_x$  ( $X=1.8$  および  $X=1.85$ ) 熱電材料と公知となっている他の熱電材料の性能指数  $Z$  を比較した図である。

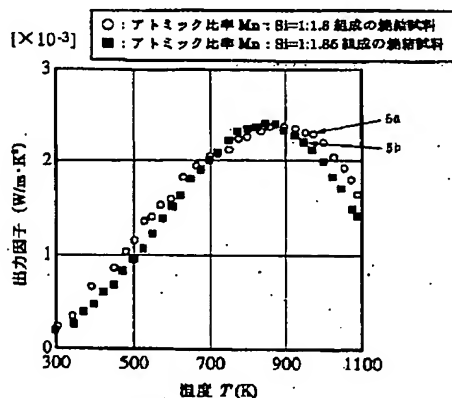
【図10】本発明方法で作製された  $MnSi_x$  ( $X=1.8$  および  $X=1.85$ ) 熱電材料の粉末 X 線回折パターンを表した図である。

【図11】本発明方法で作製された  $MnSi_x$  ( $X=1.8$ ) 熱電材料の透過電子顕微鏡による結晶組織の観察結果を表した図である。

#### 【符号の説明】

- 1a…ステンレス製ミルポット、1b…ステンレスボール、1c…遊星ボールミル回転台  
 2a…Mn粉末とSi粉末をアトミックで1:1.73に秤量して600秒間ミルした後にプラズマ焼結させた試料の粉末X線回折パターン  
 2b…JCPDSカードに登録されている  $MnSi_{1.73}$  組成熱電材料の粉末X線回折パターン  
 2c…JCPDSカードに登録されている  $MnSi_{1.74}$  組成熱電材料の粉末X線回折パターン  
 3a…Mn粉末とSi粉末をアトミックで1:1.73に秤量して600秒間ミルした後にプラズマ焼結させた試料の有効最大出力  
 3b…Mn粉末とSi粉末をアトミックで1:1.73に秤量して180,000秒間ミルした後にプラズマ焼結させた試料の有効最大出力  
 3c…Mn粉末とSi粉末をアトミックで1:1.73に秤量して360,000秒間ミルした後にプラズマ焼結させた試料の有効最大出力  
 4a…Mn粉末とSi粉末をアトミックで1:1.73に秤量して600秒間ミルした後の粉末X線回折パターン  
 4b…Mn粉末とSi粉末をアトミックで1:1.73に秤量して180,000秒間ミルした後の粉末X線回折パターン  
 4c…Mn粉末とSi粉末をアトミックで1:1.73に秤量して3

【図5】



60,000秒間ミルした後の粉末X線回折パターン

5a…Mn粉末とSi粉末をアトミックで1:1.8に秤量して180,000秒間ミルした後にプラズマ焼結させた試料の出力因子

5b…Mn粉末とSi粉末をアトミックで1:1.85に秤量して180,000秒間ミルした後にプラズマ焼結させた試料の出力因子

6a…Mn粉末とSi粉末をアトミックで1:1.8に秤量して180,000秒間ミルした後にプラズマ焼結させた試料の熱伝導率

6b…Mn粉末とSi粉末をアトミックで1:1.85に秤量して180,000秒間ミルした後にプラズマ焼結させた試料の熱伝導率

7a…Mn粉末とSi粉末をアトミックで1:1.8に秤量して180,000秒間ミルした後にプラズマ焼結させた試料の性能指数

7b…Mn粉末とSi粉末をアトミックで1:1.85に秤量して180,000秒間ミルした後にプラズマ焼結させた試料の性能指数

20 8a…Arガス雰囲気中で常圧焼結法により作製された  $MnSi_{1.73}$  焼結試料の性能指数 (E. Grob, M. Riffel, U. Stohrer: J. Mater. Res. Vol. 10, No. 1, 1995公知の値)

9a…中温度領域で性能指数が大きい  $PbSbTe$  熱電材料の性能指数

10a…Mn粉末とSi粉末をアトミックで1:1.8に秤量して180,000秒間ミルした後にプラズマ焼結させた試料の粉末X線回折パターン

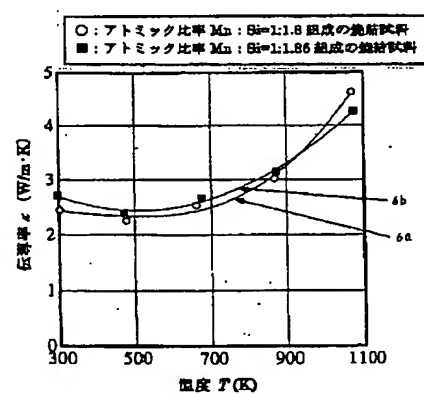
▽…JCPDSカードに登録されている  $MnSi_{1.73}$  結晶の粉末X線回折ピーク

30 ◇…JCPDSカードに登録されている  $MnSi$  結晶の粉末X線回折ピーク

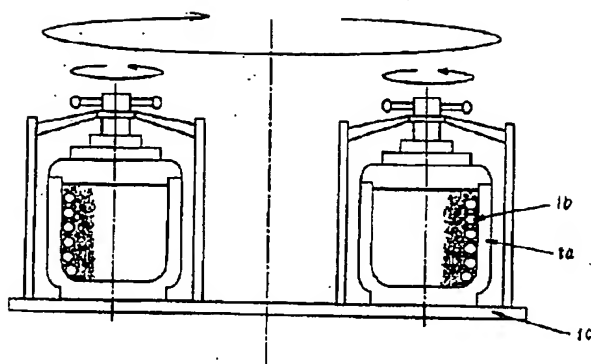
11a…透過電子顕微鏡で観察された  $MnSi_{1.73}$  結晶

11b…透過電子顕微鏡で観察された  $MnSi_{1.73}$  結晶中の  $MnSi$  球状結晶

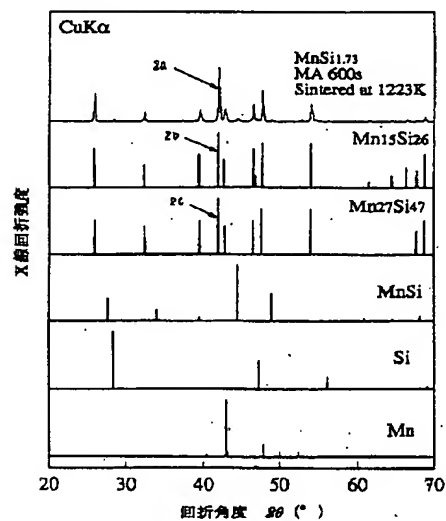
【図6】



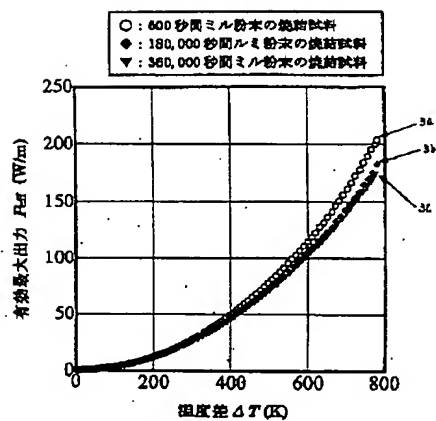
【図1】



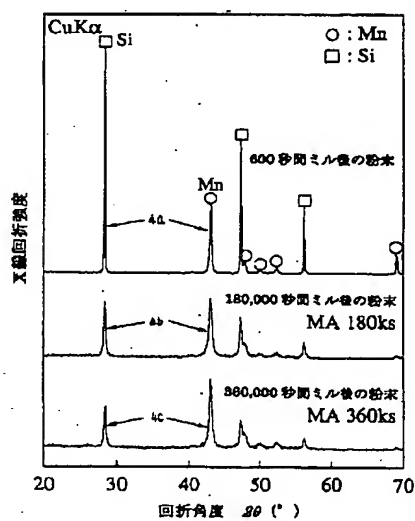
【図2】



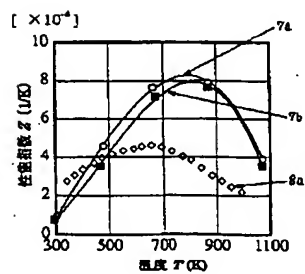
【図3】



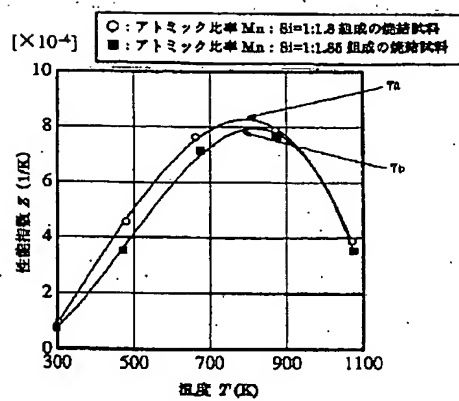
【図4】



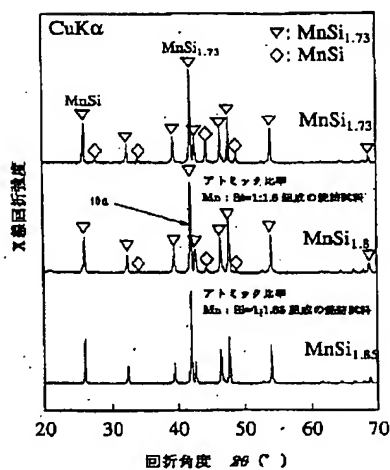
【図8】



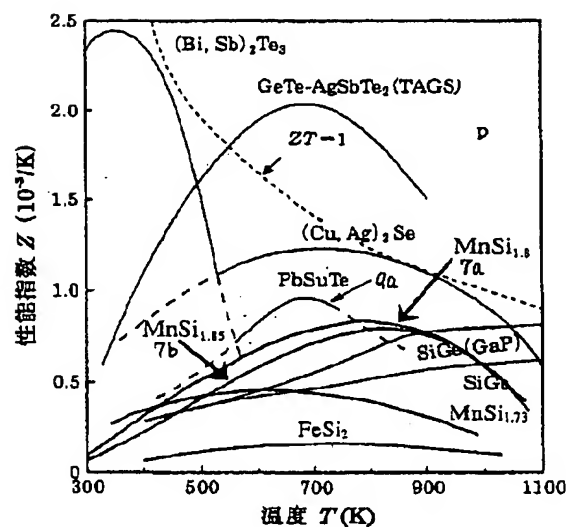
【図 7】



【図 10】



【図 9】



【図 11】

